

Chimica

Equilibri omogenei ed eterogenei

Quando un sistema è in equilibrio dinamico significa che vi sono dei processi ed i loro opposti che evolvono alla stessa velocità.

L'equilibrio si dice omogeneo se la fase dei reagenti è uguale a quella dei prodotti, è eterogeneo in ogni altro caso.

Costante di equilibrio (Legge dell'azione di massa)

Sia data una reazione di n reagenti a dare m prodotti. Definiamo costante di equilibrio:

$$K = \frac{\prod Kp_{prodotti}^{n_i}}{\prod Kp_{reagenti}^{m_i}}$$

Dove $Kp_{prodotti}^{n_i}$ è la pressione parziale del prodotto i -esimo elevato al suo coefficiente stechiometrico n_i e $Kp_{reagenti}^{m_i}$ è la pressione parziale del reagente i -esimo elevato al suo coefficiente stechiometrico m_i .

La formula di cui sopra è valida anche considerando le **concentrazioni Kc**.

La relazione che sussiste tra Kp e Kc è la seguente $Kp = Kc(RT)^{\Delta n}$ dove Δn è la differenza tra la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti e la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti.

Quoziente di reazione

Il **quoziente di reazione Q** ha la stessa funzione della costante di equilibrio soltanto che essa si riferisce ad un particolare istante della reazione e non nello stato di equilibrio. La sua equazione sarà, pertanto, identica a quella utilizzata per calcolare K .

In generale se per un determinato istante di tempo $Q > K$ allora Q deve diminuire e la reazione procederà da destra verso sinistra; viceversa, se $Q < K$ allora Q deve aumentare e la reazione procederà da sinistra verso destra.

Principio di Le Chatelier

Il principio di cui sopra afferma che se un sistema in equilibrio viene perturbato, esso tende a riportarsi all'equilibrio.

Proprietà colligative

Per esprimere la concentrazione di un componente in una miscela si usa la **frazione molare** definita come:

$$\chi_A = \frac{mol_A}{mol_{tot}}$$

Se la soluzione è liquida, invece, si ricorre alla **molarità**: $M = [A] = \frac{mol_A}{litri\ soluzione}$

oppure alla **molalità**: $m = \frac{mol_A}{Kg\ solvente}$.

Legge di Raoult estesa

La legge di Raoult mette in relazione la tensione di vapore di una soluzione in cui sono presenti n solventi con il contributo fornito da ciascuno di essi mediante la formula:

$$P_{tot} = \sum P_i = \sum P_i^\circ \chi_i$$

Dove P_i° è la tensione di vapore di un componente puro (essa vale 0 per i solidi e per tutti i soluti non volatili) e χ_i è la frazione molare del componente i -esimo (Tra i vari componenti si considera anche il solvente stesso).

E' possibile calcolare l'**abbassamento della tensione di vapore** mediante la relazione $\Delta P_{solv} = P_{tot} - P_{solv}^\circ$

La differenza tra i due termini fa in modo che il delta sia sempre negativo (ad indicare che la tensione di vapore della soluzione è sempre inferiore a quella del solvente puro).

La legge di Raoult è utile per dimostrare la variazione delle cosiddette proprietà **colligative**: proprietà che non dipendono dalla natura del soluto ma solo dalla sua concentrazione nel solvente.

L'abbassamento della tensione di vapore spiega sia l'**innalzamento ebullioscopico** che l'**abbassamento crioscopico**.

Ricordando che la tensione di vapore dipende dalla temperatura, bisogna notare che una soluzione bolle quando la sua temperatura è tale che la sua tensione di vapore sia uguale a quella atmosferica. Se la tensione di vapore diminuisce a causa del solvente, allora sarà necessario aumentare la temperatura oltre quella "standard" di ebollizione per innescare l'ebollizione.

Il punto di congelamento di una soluzione, invece, è la temperatura alla quale la tensione di vapore della soluzione diventa uguale a quella del solvente puro allo stato solido: se la tensione di vapore diminuisce allora la temperatura a cui le due si eguaglieranno si sarà abbassata.

Definiamo la **costante crioscopica** come $K_{co} = \frac{\Delta T_{co}}{molalità \cdot i}$ e la **costante ebullioscopica** come $K_{eb} = \frac{\Delta T_e}{molalità \cdot i}$

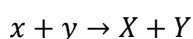
Dove $\Delta T_{co} = T_{co,solvente} - T_{co,soluzione}$, $\Delta T_{eb} = T_{eb,solvente} - T_{eb,soluzione}$ e i coefficiente di van't Hoff (se la reazione non è elettrolitica esso vale 1).

Funzioni RedOx

Le reazioni redox sono reazioni che vedono coinvolte due elementi (eventualmente legati ad ossigeno od idrogeno) a dare un nuovo composto in cui, però, i numeri di ossidazione associati alle molecole sono cambiati.

Se la molecola dei prodotti formata da un elemento ha numero di ossidazione **maggiore** rispetto alla molecola dei reagenti formata dallo stesso allora diremo che quell'elemento si è **ossidato** (oppure diremo che l'elemento è il **riducente**), mentre l'altro si è **ridotto** (oppure diremo che quest'ultimo è l'elemento **ossidante**).

Bilanciamento di una redox



- Si individua chi è l'elemento **ossidante** (il nro di ossidazione è diminuito) e chi è il **riducente** (il nro di ossidazione è aumentato)
- Si scompone la reazione di partenza nelle due sottoreazioni: $x \rightarrow X$ e $y \rightarrow Y$
- Per ciascuna delle due sottoreazioni si bilanciano i **sol**i elementi che si ossidano o si riducono (ovvero non è necessario bilanciare gli ossigeni nè gli idrogeni)
- Per ciascuna delle due reazioni si individua la molecola con nro di ossidazione maggiore e si aggiungono n elettroni e^- dove n esprime la variazione del numero di ossidazione delle molecole formate da tale elemento (un e^- per ogni incremento unitario del numero di ossidazione).
- A seconda dell'ambiente dato (basico o acido) si bilancia la carica delle due sottoreazioni con le molecole OH^- (carica negativa) o H^+ (carica positiva).
- Si bilanciano gli idrogeni e gli ossigeni di entrambe le sottoreazioni mediante molecole di H_2O
- Si bilanciano gli elettroni in modo che la somma degli elettroni in $x \rightarrow X$ sia pari a quello in $y \rightarrow Y$ moltiplicando le **intere** sottoreazioni per coefficienti opportuni.
- Si sommano termine a termine le due sottoreazioni e si semplificano le molecole e gli elettroni presenti sia a destra che a sinistra della reazione (gli elettroni si semplificano sempre, ed in generale sia le molecole d'acqua che quelle di OH^- o H^+).

Elettrochimica

Sia data una reazione redox si chiede di determinare la variazione del potenziale standard di riduzione (banalmente se si creasse una pila che funziona secondo la redox assegnata si chiede di stabilire la tensione tra anodo e catodo di tale pila) e valutarne la spontaneità.

- Si individuano l'elemento ossidante (**catodo**) e l'elemento riducente (**anodo**)
- La variazione del potenziale standard di riduzione è banalmente la differenza tra il potenziale standard di riduzione del catodo e quello dell'anodo: $\Delta\epsilon^\circ = \epsilon_c^\circ - \epsilon_a^\circ$.
- Sia dato il coefficiente ΔG definito come $\Delta G = -nF\Delta\epsilon^\circ$ (dove F è la costante di Faraday (equivalente alla carica elettrica di una mole di elettroni) e n il numero di moli totali). La reazione data è spontanea se e solo se $\Delta G < 0$, ovvero se $\Delta\epsilon^\circ > 0$. Se una redox non dovesse essere spontanea, allora la reazione opposta lo sarà sicuramente.

Acidi, Basi

In una soluzione acquosa è definito **acido** una qualsiasi specie chimica che in acqua si dissocia dando ioni H^+ o H_3O^+ . Nelle stesse condizione è definita **base** una qualsiasi specie chimica che si dissocia dando ioni OH^- .

Se il solvente è qualunque allora l'acido è il donatore di protoni (se è uno solo l'acido è detto **monoprotico**, altrimenti **poliprotico**), mentre la base è l'accettore di protoni. Una sostanza carica o neutra in grado di comportarsi da acido o da base a seconda delle necessità si dice **anfotera**.

Un acido che ha ceduto uno o più protoni si definisce **base coniugata**.

Una base che ha acquisito uno o più protoni si definisce **acido coniugato**.

Autoprotolisi dell'acqua

In generale nell'acqua ci sono delle molecole che cedono protoni (comportandosi da acidi) ed altre che li acquistano (comportandosi da basi), garantendo all'acqua la sua caratteristica conducibilità elettrica.

La costante di equilibrio di tale processo (detto **autoprotolisi** dell'acqua) è

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} (25^\circ C)$$

Funzione pH, pOH

Il pH (o equivalentemente il pOH) è un indice usato per esprimere la concentrazione dello ione idronio (o degli ioni idrossilici nel caso pOH) in una soluzione:

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}[H^+]$$

$$pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

Il pH varia da 0 a 14 ed in generale si ha che una soluzione viene detta **acida** se ha $pH < 7$, **basica** se ha $pH > 7$ e **neutra** altrimenti.

Va fatto notare che $pH + pOH = 14$.

Forza degli acidi e delle basi

Un acido o una base si dicono **forti** se in acqua si dissociano in maniera importante e quindi quando la reazione di dissociazione è completamente spostata verso destra o verso sinistra.

Se le reazioni di dissociazione non presentano prevalenze di direzione allora diremo che l'acido o la base è debole.

La forza di un acido si esprime mediante una **costante di ionizzazione acida** K_a : tanto più alto è il valore di K_a quanto più forte è l'acido.

Analogamente esiste una **costante di ionizzazione basica** K_b per tutte le basi.

Considerando che in generale vale $K_w = K_a K_b$, va fatto notare che la forza di un acido o di una base è inversamente proporzionale alla forza della sua base coniugata o del suo acido coniugato.

Calcolo del pH

In una soluzione acida in cui sia presente una specie chimica che si comporta da **acido forte** (o da **base forte**) è possibile trascurare gli ioni idrioni (idrossilici) provenienti dall'autoprotolisi dell'acqua. In tal caso il pH sarà pari a

$$pH = -\log(C_a) \text{ (acidi)}; pOH = -\log(C_b) \text{ (basi)}$$

Dove C_a è la concentrazione iniziale dell'acido e C_b quella della base.

Se l'acido o la base è **debole**, invece, esso non si dissocerà completamente e quindi il pH sarà pari a

$$pH = -\log(\sqrt{K_a C_a}); pOH = -\log(\sqrt{K_b C_b})$$

E' possibile prevedere il pH di una soluzione acquosa in cui viene disciolto un sale, in tal caso si ha che:

- La soluzione è neutra se il sale deriva da un acido forte ed una base forte.
- La soluzione è neutra se il sale deriva da un acido forte ed una base debole.
- La soluzione è basica se il sale deriva da un acido debole ed una base forte.

In generale se la presenza di un soluto all'interno di una soluzione acquosa cambia il valore del pH rispetto a 7, la reazione verrà dirà **Idrolisi**.

Termodinamica

Un gas a temperatura costante compresso o espanso produce un lavoro pari a $L = -P_{esterna}\Delta V$.

Energia interna

L'energia interna rappresenta una forma di energia dipendente dalla posizione e dai movimenti delle molecole che costituiscono un sistema termodinamica. In formule:

$$\Delta E = Q + L$$

Dove ΔU è la variazione **dell'energia interna**, Q è la quantità di calore fornita al sistema (positiva, negativa se ceduta) e L è il lavoro fornito (positivo, negativo se ceduto).

Entalpia

L'entalpia è un'ulteriore funzione di stato definita come

$$H = E + PV$$

Per i gas ideali vale la seguente: $\Delta H = nc_p\Delta T$ dove c_p è il **calore specifico molare** a pressione costante.

Nel caso di trasformazioni isobare o isocore il termine PV è pari a 0 (se la pressione è costante il suo Δ è ovviamente 0) così come il lavoro L, quindi l'entalpia diventa un nuovo modo per scrivere Q.

Nel caso di cui sopra possiamo chiamare $\Delta H = Q$ **entalpia di reazione**: essa rappresenta il calore prodotto ($Q < 0$) o assorbito ($Q > 0$) quando avviene una determinata reazione chimica. Se $\Delta H > 0$ diremo che la reazione è **endotermica** (assorbe cioè calore), viceversa diremo che essa è **esotermica** per valori negativi.

Giacchè l'entalpia di reazione è una funzione di stato, qualora si sommassero due o tre reazioni a darne un'altra, il ΔH totale sarà pari alla somma dei ΔH delle singole reazioni. (**Legge di Hess**)

Per calcolare l'entalpia di reazione di una determinata sostanza in condizioni standard (25°C, 1 atm) si ricorre alla seguente:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_{f^\circ}^{\text{prodotti}} - \sum \Delta H_{f^\circ}^{\text{reagenti}}$$

Dove ΔH_{f° è l'**entalpia standard di formazione**, valore scritto su opportune tavole.

Entropia

L'entropia di un sistema è una funzione di stato che è indice del disordine molecolare di un sistema. Essa è definita come

$$\Delta S = Q/T$$

Dove Q è la quantità di calore fornita al sistema e T è la temperatura a cui è avvenuto lo scambio.

- In una trasformazione isoterma si ha che $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
- In una trasformazione isocora si ha che $\Delta S = nc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$
- In una trasformazione isobara si ha che $\Delta S = nc_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$
- In una trasformazione isoentropica (adiabatica) invece $\Delta S = 0$

E' possibile dimostrare che in un processo reversibile il ΔS dell'universo non cambia, in uno irreversibile è sempre maggiore di 0 (e il processo è **spontaneo**) e che non esiste un processo che causa la riduzione del livello di entropia dell'universo.

Come per l'entalpia vale la seguente

$$\Delta S^{\circ}_{reazione} = \sum \Delta S_{prod}^{\circ} - \sum S_{reag}^{\circ}$$

Se il numero di moli tra i prodotti è maggiore di quello dei reagenti allora la reazione ha $\Delta S > 0$.

Energia libera

Definiamo l'energia libera di Gibbs come

$$G = H - TS$$

L'equazione di cui sopra è valida solo per processi che avvengono a temperatura e pressione costanti.

Definito l'indice ΔG si ha che se $\Delta G < 0$ il processo è **spontaneo**, se $\Delta G > 0$ esso è **non spontaneo** e se vale $\Delta G = 0$ allora esso è **reversibile**.

Per l'energia libera di Gibbs vale anche la seguente:

$$\Delta G^{\circ}_{reazione} = \sum \Delta G_{prod}^{\circ} - \sum G_{reag}^{\circ}$$

Con $\Delta G^{\circ}_{reazione} > 0$ il composto è termodinamicamente **instabile** (tende a decomporsi).

Data K **costante di equilibrio** si ha che

- $\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K)$ (all'equilibrio)
- $\Delta G = RT \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$ (non in equilibrio)
- $\ln(K) = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$ (per variazioni minime di temperatura)

Nota la ΔH° e la K ad una certa temperatura, è possibile individuare la costante di equilibrio K' ad una temperatura diversa mediante **l'equazione di van't Hoff**:

$$\ln\left(\frac{K'}{K}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$